



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **95401460.1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup> : **C23C 28/04, C23C 16/02,  
C10G 9/20, B01J 19/00**

㉒ Date de dépôt : **20.06.95**

③① Priorité : **24.06.94 FR 9407907**

④③ Date de publication de la demande :  
**27.12.95 Bulletin 95/52**

⑥④ Etats contractants désignés :  
**AT BE DE FR GB IT NL SE**

⑦① Demandeur : **INSTITUT FRANCAIS DU  
PETROLE  
4, Avenue de Bois Préau  
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)**

⑦② Inventeur : **Broutin, Paul  
6 rue des Bouvreuils  
F-69630 Chapanost (FR)  
Inventeur : Nisio, Pascal  
12 rue Pionchon  
F-69003 Lyon (FR)  
Inventeur : Ropital, François  
125 Rue Pierre Brossolette  
92500 Rueil Malmaison (FR)**

⑤④ **Méthode de passivation de pièces métalliques en super-alliage à base de nickel et de fer**

⑤⑦ Méthode de passivation de surface métallique en super alliage à base de nickel et de fer utilisé comme matériau constitutif des parois de réacteur ou de four dans laquelle le superalliage est revêtu au moins sur l'une de ses faces entrant en contact avec une atmosphère corrosive, soit contenant des hydrocarbures à haute température, soit contenant des gaz oxydants à haute température, successivement par au moins deux couches résultant du dépôt chimique successif en phase vapeur du ou des éléments les constituant, la phase externe, c'est-à-dire celle entrant directement en contact avec l'atmosphère corrosive, résultant du dépôt chimique en phase vapeur d'au moins un composé du silicium et la ou les couches déposées entre la surface du super-alliage et la couche externe résultant du dépôt chimique en phase vapeur d'au moins un composé d'un métal ou d'un métalloïde de la classification périodique des éléments, la ou les dites couches étant choisies de manière que les coefficients de dilatation de ces couches aillent en décroissant depuis la valeur de celui du super-alliage jusqu'à la valeur du coefficient de dilatation de la couche externe.

La présente invention concerne une méthode de passivation de pièces métalliques en superalliage à base de nickel et de fer. Cette passivation concerne la surface de ces pièces métalliques. Elle concerne également le produit métallique comportant au moins une partie de sa surface ayant été traitée suivant la méthode de passivation de la présente demande. La méthode de la présente invention permet d'obtenir des pièces métalliques ayant, à haute température, une meilleure résistance aux atmosphères oxydantes, et un comportement vis-à-vis des hydrocarbures tel que la carburation et le cokage sont largement diminués par rapport aux pièces non traitées.

La présente méthode permet en particulier de limiter la corrosion des surfaces externes des pièces par oxydation lors d'un contact de ces surfaces avec une atmosphère oxydante et également de limiter la cémentation ainsi que le cokage dans le cas d'un contact avec des hydrocarbures à haute température. Cette méthode s'applique très avantageusement au traitement de la surface des réacteurs ou des fours et en particulier des fours tubulaires utilisés dans l'industrie. Au sens de la présente description, les termes carburation et cémentation sont considérés comme équivalents.

Plus particulièrement, cette méthode permet de limiter le cokage dans les réacteurs de craquage thermique d'hydrocarbures et dans les fours tubulaires chauffant des hydrocarbures à haute température et par exemple à une température supérieure à 350 °C. Il est en effet bien connu des hommes du métier que c'est à partir de cette température qu'apparaissent les réactions de cokage à la paroi desdits réacteurs et/ou tubes de fours. La méthode de la présente invention s'applique plus particulièrement aux dispositifs pour la mise en oeuvre des procédés de vapocraquage, de pyrolyse en l'absence de diluant ou en présence de diluant autre que de la vapeur d'eau tel que par exemple en présence d'hydrogène, d'hydrocarbures ou de coupes d'hydrocarbures.

La méthode de la présente invention s'applique également aux dispositifs pour la mise en oeuvre des procédés de déshydrogénation catalytique, de vaporéformage catalytique et de viscoréduction d'hydrocarbures ou de coupes d'hydrocarbures.

De très nombreux documents décrivent la réaction de formation de coke dans diverses réactions mettant en contact des hydrocarbures avec des parois à une température élevée. Ce phénomène de cokage est en particulier largement décrit et étudié dans le cadre du craquage thermique d'hydrocarbures. Comme article de fond on peut citer en particulier celui écrit par le professeur FROMENT et paru en 1990 dans le périodique Review of Chemical Engineering, volume 6, numéro 4, pages 292 à 328, sous le titre "Coke formation in the thermal cracking of Hydrocarbon". On peut également citer un article plus récent paru dans la Revue de l'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE en 1992 sous la plume de MM. BILLAUD, BROUTIN, BUSSON, GUERET et WEILL, volume 47, numéro 4, pages 537 à 549, sous le titre "Coke Formation during Hydrocarbons Pyrolysis" pour ce qui est de la première partie et dans cette même revue en 1993, volume 48, numéro 2, pages 115 à 125, sous le même titre, pour la deuxième partie.

Pour résumer les observations décrites dans l'art antérieur, on peut dire que la formation de coke lors du craquage thermique d'hydrocarbures est un phénomène complexe mettant en jeu différents mécanismes dont l'un au moins met en jeu des réactions catalysées par la présence d'oxydes d'éléments métalliques tels que le nickel, le fer ou le cobalt à la paroi des dispositifs utilisés pour la mise en oeuvre des dits procédés. Ces éléments métalliques sont en général contenus en quantité importante dans les superalliages réfractaires utilisés du fait notamment des niveaux thermiques rencontrés au niveau de la paroi de ces dispositifs. Ce mécanisme catalytique est très prépondérant : des observations ont montré que si ce mécanisme était inhibé, il était possible dans le cas du vapocraquage d'accroître par un facteur d'au moins environ 3 la durée de cycle entre 2 arrêts pour décokage des fours nécessaires pour la mise en oeuvre de ce procédé.

Un certain nombre de documents font état de méthodes permettant d'inhiber la formation de coke catalytique ; on peut en particulier citer le brevet US-A-5 208 069 qui décrit une méthode de passivation de la surface métallique des tubes du réacteur entrant en contact avec des hydrocarbures par décomposition in-situ (c'est-à-dire dans l'appareil définitivement assemblé) d'un dérivé organométallique non oxygéné du silicium dans des conditions de formation d'une fine couche de matière céramique sur la surface de ces tubes. Cette méthode, dans laquelle le dépôt est effectué à pression atmosphérique ou en légère dépression, ne conduit généralement pas à l'obtention d'un dépôt relativement uniforme sur toute la longueur des tubes car la vitesse de croissance du dépôt n'est pas uniforme tout au long du tube et donc l'épaisseur, voire la qualité du dépôt, varie le long du tube. Ces variations entraînent un risque d'obtention de zones à fortes épaisseurs et donc de faible adhérence et/ou de zones dans lesquelles le dépôt de carbure de silicium est de mauvaise qualité et donc également de faible adhérence. Le niveau de pression auquel est (selon les exemples de ce brevet) opéré le dépôt en phase vapeur d'un dérivé organométallique du silicium est beaucoup trop important, ce qui ne permet pas d'avoir un dépôt homogène, car les distances de diffusion gazeuse sont beaucoup moins importantes que sous vide, c'est-à-dire par exemple à une pression inférieure à  $10^{+4}$  Pascals. Par ailleurs, le carbure de silicium déposé est un composé de faible coefficient de dilatation alors que le superalliage employé a habi-

tuellement un coefficient de dilatation bien plus élevé, ce qui entraîne au cours du temps et des cycles de chauffage et de refroidissement un risque non négligeable de perte d'étanchéité, au moins en certains points, du revêtement de carbure de silicium et, par voie de conséquence, le contact entre les hydrocarbures et le superalliage, qui conduit à un accroissement de la vitesse de cokage de l'appareillage.

Il est également décrit dans le brevet US-A-5 242 574 une méthode de passivation des parois d'un réacteur formées à partir d'un superalliage à base de nickel et de fer ayant une forte teneur en aluminium (de 4 à 6 % en poids). Cette méthode de passivation consiste en la formation d'une couche d'oxyde métallique par préoxydation de la surface de l'alliage, ce qui entraîne la formation d'oxydes des métaux formant l'alliage. Cette passivation peut s'expliquer par le fait que la présence d'aluminium dans la matrice est bénéfique, car elle rend possible la génération par simple oxydation partielle sélective (dans les conditions de pression partielle en oxygène et de température mentionnées dans ce brevet) d'une couche superficielle d'alumine stable. Cette méthode ne permet généralement pas d'obtenir une couche uniforme ni dans sa composition, ni en ce qui concernent ses autres caractéristiques physiques. En outre, cette méthode de passivation ne s'applique facilement que dans le cas de superalliage à forte teneur en aluminium.

Par ailleurs, lors de l'utilisation d'alliages à forte teneur en aluminium, il y a le plus souvent formation d'une phase intermétallique  $\gamma'$  de composition  $Ni_3Al$ . Cette phase intermétallique est formée lors de l'utilisation à haute température, ce qui fragilise ce type de matériau : on observe un vieillissement du matériau dont la résistance au fluage diminue dans le temps. Ce phénomène conduit à ce que la température maximale d'utilisation de ce type de matériau soit de 100 °C inférieure à celle des superalliages à base nickel et de fer ne contenant de l'aluminium qu'en faible quantité, voire en très faible quantité, par exemple moins de 0,5 % en poids.

En outre, la présence d'aluminium dans la matrice peut conduire, lors des opérations de soudage, à la précipitation de la phase intermétallique dans les joints de grain, ce qui est défavorable à une bonne tenue mécanique (apparition de fissures, voire rupture). Les opérations de soudure pour ce type de matériau sont délicates comme pour tous les superalliages à base de nickel dont la teneur en aluminium est supérieure à environ 3 %, ces matériaux étant considérés comme difficilement soudables (d'après E. BRADLEY "Welding of Superalloys" Superalloys-a technical guide, 1988, Chapitre 13, pages 197 à 220).

Par ailleurs, la présence d'aluminium dans la matrice rend très difficile l'adhérence des revêtements au matériau. Les revêtements obtenus par dépôt chimique en phase vapeur (en abrégé CVD, des initiales anglo-saxonnes Chemical Vapor Deposition) (par exemple ceux décrits dans le brevet US-A-5 242 574) sur ce type de matériau sont peu adhérents et peu résistants notamment au cyclage thermique.

La présente invention propose une méthode de passivation de surface métallique en superalliage contenant peu ou pas d'aluminium permettant de pallier au moins en partie les inconvénients des méthodes de l'art antérieur et d'obtenir un revêtement résistant bien aux cyclages thermiques, ayant une bonne adhérence et une bonne homogénéité. La qualité du revêtement obtenu selon la méthode de l'invention peut être appréciée, comme cela sera montré par les exemples illustrant la présente demande de brevet, par des tests d'oxydation et/ou de cokage de surfaces métalliques ayant subi un traitement de passivation selon l'art antérieur et de surfaces métalliques ayant subi un traitement de passivation selon l'invention.

Dans sa forme la plus générale, l'invention concerne une méthode de passivation de surface métallique en superalliage à base de nickel et de fer contenant moins de 3 % en poids d'aluminium, de préférence moins de 1 % en poids d'aluminium et le plus souvent moins de 0,5 % en poids d'aluminium, ladite surface étant une surface entrant en contact avec une atmosphère contenant des hydrocarbures à haute température, ou entrant en contact avec une atmosphère contenant des gaz oxydants à haute température, c'est-à-dire à une température habituellement supérieure à 200 °C et souvent supérieure à 500 °C. Cette méthode peut en particulier être employée lors de l'utilisation des superalliages définis ci-devant pour la construction des fours ou des réacteurs de craquage thermique ou de craquage catalytique d'hydrocarbures. La méthode de la présente invention est caractérisée en ce que le superalliage utilisé comme matériau constitutif des parois des réacteurs ou des fours, par exemple des fours tubulaires est revêtu au moins sur l'une de ses faces, et souvent sur l'ensemble de ses faces, entrant en contact avec une atmosphère corrosive, soit contenant des hydrocarbures à haute température, soit contenant des gaz oxydants à haute température, successivement par au moins deux couches résultant du dépôt chimique successif en phase vapeur du ou des éléments les constituant, la phase externe, c'est-à-dire celle entrant directement en contact avec l'atmosphère corrosive, résultant du dépôt chimique en phase vapeur d'au moins un composé du silicium et la ou les couches déposées entre la surface du superalliage et la couche externe résultant du dépôt chimique en phase vapeur d'au moins un composé d'un métal ou d'un métalloïde de la classification périodique des éléments et de préférence d'un composé métallique du groupe 4 de cette classification, tel que par exemple le titane ou le zirconium et de préférence le titane, la ou les dites couches étant choisies de manière que les coefficients de dilatation de ces couches aillent en décroissant depuis la valeur de celui du super-alliage jusqu'à la valeur du coefficient de dilatation de la couche externe. La ou les couches intermédiaires ont au moins une double fonction : elles améliorent l'adhérence et

la résistance aux chocs thermiques de l'ensemble du revêtement ainsi formé. Cette ou ces couches limitent également les interdiffusions entre le superalliage et la couche externe.

Habituellement, le superalliage que l'on utilise a un coefficient de dilatation d'environ  $10 \times 10^{-6}$  à environ  $25 \times 10^{-6}$  par degré Kelvin ( $K^{-1}$ ) et la couche externe formée à partir d'un composé de silicium a un coefficient de dilatation, strictement inférieur à celui du superalliage, d'environ  $2 \times 10^{-6}$  à environ  $10 \times 10^{-6} K^{-1}$ . La ou les couches intermédiaires ont habituellement un coefficient de dilatation compris entre  $4 \times 10^{-6}$  et  $12 \times 10^{-6} K^{-1}$ , toujours plus faible que celui du superalliage et toujours plus élevé que celui de la couche externe.

Dans une forme particulière de mise en oeuvre de l'invention le superalliage sera revêtu d'une seule couche intermédiaire entre la couche externe et sa surface.

Les couches de revêtement intermédiaires obtenus par dépôt chimique en phase vapeur sont soit de composition stoechiométrique, soit sont des solutions solides. Habituellement, ces composés stoechiométriques sont choisis dans le groupe formé par le carbure de titane TiC, le nitrure de titane TiN, le nitrure d'aluminium. Habituellement, les solutions solides sont choisies dans le groupe formé par les nitrures de formule générale  $Ti_uAl_vN_w$  dans laquelle u, v et w sont des nombres positifs u étant le plus souvent un nombre compris entre environ 0,4 et environ 0,62, et v et w, identiques ou différents, des nombres compris entre environ 0 et environ 1, et les carbo-nitrures du titane de formule générale  $Ti_xC_yN_z$  dans laquelle x, y et z sont des nombres positifs, x étant le plus souvent un nombre compris entre environ 0,35 et environ 0,55 et y et z, identiques ou différents, des nombres compris entre environ 0 et environ 1.

Dans une forme de réalisation particulière de la présente invention, on utilise un superalliage comprenant dans sa composition au moins 0,1 % en poids de carbone et la première couche de revêtement obtenu par dépôt chimique en phase vapeur, qui est directement en contact avec le superalliage, comprend au moins un composé stoechiométrique ou au moins une solution solide choisie dans le groupe formé par TiC et  $Ti_xC_yN_z$ , x, y et z ayant la définition donnée ci-devant.

Dans une forme particulière de réalisation de l'invention, la couche externe qui est en contact avec l'atmosphère corrosive comprend au moins un composé stoechiométrique ou au moins une solution solide formée à partir du système Si-Al-O-N-C. Le terme "système" est un terme employé couramment par les hommes du métier dans le cadre des dépôts chimiques en phase vapeur. Ce terme "système", au sens de la présente description, représente l'ensemble des composés stoechiométriques ou des solutions solides formées à partir des éléments du système.

Dans une autre forme de réalisation de l'invention, la couche externe qui est en contact avec l'atmosphère corrosive comprend au moins un composé stoechiométrique choisi dans le groupe formé par le carbure de silicium de formule SiC et le nitrure de silicium de formule  $Si_3N_4$ . On peut aussi avoir une couche externe comprenant un mélange de ces deux composés.

Bien que les revêtements obtenus par dépôt chimique en phase vapeur puissent être réalisés selon les techniques classiques bien connues de l'homme du métier, il est souvent préférable, dans le but d'obtenir des revêtements très adhérents, d'excellente homogénéité et ayant une bonne résistance aux cyclages thermiques, d'effectuer le dépôt chimique en phase vapeur à une température supérieure ou égale à environ 800 °C et le plus souvent d'environ 900 °C à environ 1100 °C. Ce dépôt est habituellement effectué sous une pression inférieure à la pression atmosphérique, souvent sous une pression d'environ 100 à environ 90 000 Pascals et de préférence d'environ 1 000 à 10 000 Pascals. Le flux molaire (au sein du réacteur de dépôt) du mélange gazeux employé pour effectuer le dépôt chimique en phase vapeur est habituellement d'environ  $1 \times 10^{-6}$  mole par centimètre carré et par seconde ( $\text{mole} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) à environ  $1 \times 10^{-2}$   $\text{mole} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Dans le cas d'un revêtement de carbure de titane le rapport atomique C/Ti dans la phase gazeuse est habituellement d'environ 0 : 1 à environ 150 : 1 et le plus souvent d'environ 0 : 1 à environ 50 : 1. En l'absence de composé contenant du carbone dans la phase gazeuse, celui-ci provient du superalliage.

La méthode de passivation de surface métallique de la présente invention est particulièrement bien adaptée pour la réalisation d'un revêtement protecteur de la face interne (et éventuellement de la face interne et de la face externe) des tubes des fours de vapocraquage d'hydrocarbures. Ce ou ces revêtements peuvent être réalisés in-situ après assemblage du faisceau de tubes lors d'une première étape avant le fonctionnement du four pour le vapocraquage ou ex-situ avant l'assemblage du faisceau de tubes dans un four de traitement pour le dépôt chimique en phase vapeur. Dans le cas du traitement ex-situ, le revêtement peut être réalisé élément par élément ou série d'éléments par série d'éléments.

Le dépôt chimique en phase vapeur est une technique bien connue de l'homme du métier et ne sera pas détaillé dans le cadre de la présente description. A titre d'exemple, le dépôt peut être effectué en utilisant, dans le cas de formation d'un revêtement à base de silicium, du silane, des alkylsilanes, des aminoalkylsilanes, des haloalkylsilanes, des halosilanes ou des silazanes. On peut par exemple employer des chloroalkylsilanes ou des chlorosilanes. Dans le cas d'un revêtement de carbure de silicium, le dépôt CVD peut par exemple être effectué par décomposition d'un silane ou par réduction, par exemple par de l'hydrogène, d'un chloroalkylsi-

lane tel que par exemple le trichlorométhylsilane. Dans le cas du revêtement à base de titane, on peut employer les mêmes types de composés et par exemple des halogénures de titane et en particulier le tétrachlorure de titane. Lorsqu'on emploie un ou des halogénures de titane pour effectuer un dépôt de carbure de titane, la réduction de cet ou de ces halogénures peut être faite par un composé réducteur comme par exemple l'hydrogène. Les dépôts CVD sont habituellement effectués en présence d'hydrogène dans des conditions telles que le rapport atomique H/métal dans la phase gazeuse soit d'environ 5 : 1 à environ 300 : 1 et le plus souvent d'environ 10 : 1 à environ 50 : 1.

Habituellement chaque couche de revêtement a une épaisseur d'environ  $0,1 \times 10^{-6}$  mètre (m) à environ  $30 \times 10^{-6}$  m. Souvent la ou les couches intermédiaires ont une épaisseur inférieure à celle de la couche externe. Par exemple dans le cas d'un revêtement comprenant deux couches, la couche intermédiaire aura une épaisseur d'environ  $0,15 \times 10^{-6}$  m à environ  $5 \times 10^{-6}$  m et la couche externe une épaisseur d'environ  $1 \times 10^{-6}$  m à environ  $30 \times 10^{-6}$  m et le plus souvent d'environ  $6 \times 10^{-6}$  m à environ  $25 \times 10^{-6}$  m.

On emploie le plus souvent un superalliage comprenant en poids de 0,2 à 0,6 % de carbone, de 0,5 à 2 % de manganèse, de 0,5 à 2 % de silicium, de 30 à 40 % de nickel et de 20 à 30 % de chrome ainsi qu'éventuellement d'autres métaux tels que par exemple du niobium, du titane ou du zirconium et le complément à 100 % en poids étant du fer. Les tests présentés dans les exemples qui suivent pour illustrer l'invention ont été effectués sur des tubes en Manaurite XM qui est un superalliage comprenant en poids de 33 à 38 % de nickel, de 23 à 28 % de chrome, de 1 à 2 % de silicium, de 1 à 1,5 % de manganèse et de 0,3 à 0,6 % de carbone et le complément à 100 % en poids étant du fer.

La présente invention concerne également un produit comprenant un superalliage à base de nickel et de fer contenant moins de 3 % en poids d'aluminium, de préférence moins de 1 % en poids d'aluminium et le plus souvent moins de 0,5 % en poids d'aluminium, et comportant un revêtement de passivation obtenu selon la méthode décrite ci-devant.

L'exemple suivant illustre l'invention et ses avantages par rapport à la technique selon l'art antérieur et en particulier selon celle décrite dans le brevet européen EP-B-476 027.

Le tube A est réalisé en Manaurite XM et sert de comparaison. Le tube B est réalisé en Manaurite XM revêtu de carbure de titane seul et sert également de comparaison. Le tube C est en Manaurite XM revêtu d'une première couche de carbure de titane et d'une couche externe de carbure de silicium selon l'invention. Enfin, le tube D est réalisé en Manaurite XM revêtu de carbure de silicium seul et sert de comparaison.

Des essais de vapocraquage de naphtha ont été réalisés en présence de vapeur d'eau à une température de peau en sortie du tube de pyrolyse de  $1\ 048\ ^\circ\text{C}$  sur une installation pilote équipée successivement de quatre tubes de même dimension ayant des compositions différentes telles que décrites ci-devant et dont les revêtements sont réalisés comme décrits ci-après. Au cours de ces essais, les tubes étaient chauffés par des fumées de combustion. Sur l'installation pilote, la trempe est effectuée à  $500\ ^\circ\text{C}$  de façon indirecte dans un échangeur type TLX en ligne.

Le tube A non revêtu a un coefficient de dilatation de  $19,1 \times 10^{-6}\ ^\circ\text{K}^{-1}$ .

Le tube B comporte un revêtement en carbure de titane d'une épaisseur de  $5 \times 10^{-6}$  m obtenu comme suit. Le dépôt CVD est réalisé dans un réacteur à parois chaudes. La chambre de dépôt est en graphite. Elle est chauffée à  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$  par des résistances électriques, sous atmosphère réductrice. Le mélange gazeux est injecté dans la partie supérieure du four et chaque gaz est dosé par des débitmètres massiques. Le tétrachlorure de titane, qui est un composé liquide dans les conditions standard de pression et de température, est préalablement chauffé pour pouvoir être dosé à l'état de vapeur. Les divers gaz sont mélangés préalablement à leur injection dans le four de dépôt. Après réaction sur les substrats dans la chambre de dépôt, les gaz produits et résiduels sont évacués par pompage à l'aide d'une pompe adaptée à leur caractère corrosif. Le dépôt est effectué par introduction d'un flux gazeux pendant 10 heures sous une pression de 4 kilopascals. Le flux est composé de  $\text{TiCl}_4$  introduit à la vitesse de  $3,7 \times 10^{-7}\ \text{molexcm}^{-2}\text{xs}^{-1}$ , de méthane  $\text{CH}_4$  introduit à la vitesse de  $2,5 \times 10^{-6}\ \text{molexcm}^{-2}\text{xs}^{-1}$  et d'hydrogène  $\text{H}_2$  introduit à la vitesse de  $1,5 \times 10^{-5}\ \text{molexcm}^{-2}\text{xs}^{-1}$ . Le dépôt de carbure de titane a un coefficient de dilatation de  $7 \times 10^{-6}\ ^\circ\text{K}^{-1}$ .

Le tube C comporte un revêtement en carbure de titane d'une épaisseur de  $2 \times 10^{-6}$  m obtenu comme ci-devant mais la durée du dépôt est de 4 heures. A la suite du dépôt du carbure de titane, on dépose une couche de carbure de silicium d'une épaisseur de  $20 \times 10^{-6}$  m en utilisant le même four et en maintenant une température de  $930\ ^\circ\text{C}$ . Le dépôt est effectué par introduction d'un flux gazeux pendant 40 heures sous une pression de 4 kilopascals. Le flux est composé de trichlorométhylsilane  $\text{SiCH}_3\text{Cl}_3$  introduit à la vitesse de  $4 \times 10^{-7}\ \text{molexcm}^{-2}\text{xs}^{-1}$  et d'hydrogène  $\text{H}_2$  introduit à la vitesse de  $8 \times 10^{-6}\ \text{molexcm}^{-2}\text{xs}^{-1}$ . Le dépôt de carbure de silicium a un coefficient de dilatation de  $4 \times 10^{-6}\ ^\circ\text{K}^{-1}$ .

Le tube D comporte un revêtement en carbure de silicium d'une épaisseur de  $20 \times 10^{-6}$  m obtenu comme ci-devant.

Le tableau ci-après donne les résultats obtenus et donne également les caractéristiques de la charge cra-

quée.

TABLEAU

	TUBE A	TUBE B	TUBE C	TUBE D
<u>DIMENSIONS</u>				
Diamètre interne (mm)	30	30	30	30
Longueur (m)	10	10	10	10
<u>CONDITIONS OPÉRATOIRES</u>				
Débit naphta (Kg/h)	80	80	80	80
Débit vapeur (Kg/h)	40	40	40	40
<u>TEMPÉRATURES</u>				
Entrée du tube (°C)	600	600	600	600
Sortie du tube (°C)	933	933	933	933
<u>PRESSIONS (absolue)</u>				
Sortie (MPa)	0,155	0,155	0,155	0,155
<u>TEMPS DE SÉJOUR (ms)</u>				
	130	130	130	130
<u>CARACTÉRISTIQUES DU NAPHTA</u>				
Densité		0,705		
Distillation ASTM				
Point Initial (°C)		36		
Point final (°C)		193		
<u>COMPOSITION DU NAPHTA (% POIDS)</u>				
% N paraffines		43,27		
% Isoparaffines		36,81		
% Naphténiques		14,97		
% Aromatiques		4,95		
Température de peau en sortie de tube au début du test (°C)	1048	1048	1048	1048
Vitesse de cokage en sortie du tube ( $g \times h^{-1} \times m^{-2}$ )	50	23	4	39

Après démontage de chaque tube, une inspection visuelle montre que le revêtement du tube D formé de carbure de silicium seul est fissuré. Les revêtements des tubes B et C sont intacts. On constate que la vitesse de cokage est très largement inférieure dans le cas de l'utilisation de tubes comportant un revêtement en carbure par rapport au tube non revêtu et que cette vitesse de cokage est de beaucoup la plus faible dans le cas d'un tube revêtu selon la méthode de l'invention.

### Revendications

1 - Méthode de passivation de surface métallique en superalliage à base de nickel et de fer contenant moins de 3 % en poids d'aluminium utilisé comme matériau constitutif des parois de réacteur ou de four caractérisée en ce que le superalliage est revêtu au moins sur l'une de ses faces entrant en contact avec une

atmosphère corrosive, soit contenant des hydrocarbures à haute température, soit contenant des gaz oxydants à haute température, successivement par au moins deux couches résultant du dépôt chimique successif en phase vapeur du ou des éléments les constituant, la phase externe, c'est-à-dire celle entrant directement en contact avec l'atmosphère corrosive, résultant du dépôt chimique en phase vapeur d'au moins un composé

5 du silicium et la ou les couches déposées entre la surface du superalliage et la couche externe résultant du dépôt chimique en phase vapeur d'au moins un composé d'un métal ou d'un métalloïde de la classification périodique des éléments, la ou les dites couches étant choisies de manière que les coefficients de dilatation de ces couches aillent en décroissant depuis la valeur de celui du superalliage jusqu'à la valeur du coefficient de dilatation de la couche externe.

10 **2** - Méthode suivant la revendication 1 dans laquelle le superalliage utilisé est un alliage à base de nickel et de fer ayant un coefficient de dilatation d'environ  $10 \times 10^{-6}$  à environ  $25 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ , et dans laquelle ledit alliage est recouvert par deux couches, la couche intermédiaire ayant un coefficient de dilatation d'environ  $4 \times 10^{-6}$  à environ  $12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$  et la couche externe ayant un coefficient de dilatation d'environ  $2 \times 10^{-6}$  à environ  $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ .

15 **3** - Méthode selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle les couches intermédiaires obtenues par dépôt chimique en phase vapeur sont, soit de composition stoechiométrique, soit des solutions solides.

**4** - Méthode selon la revendication 3 dans laquelle les couches intermédiaires sont choisies dans le groupe formé par le carbure de titane TiC, le nitrure de titane TiN, le nitrure d'aluminium, les nitrures de formule générale  $\text{Ti}_u\text{Al}_v\text{N}_w$  dans laquelle u, v et w sont des nombres positifs, et les carbo-nitrures du titane de formule générale  $\text{Ti}_x\text{C}_y\text{N}_z$  dans laquelle x, y et z sont des nombres positifs.

20

**5** - Méthode selon l'une des revendications 1 à 4 dans laquelle on utilise un superalliage comprenant dans sa composition au moins 0,1 % en poids de carbone et la première couche de revêtement obtenu par dépôt chimique en phase vapeur qui est directement en contact avec le superalliage comprend au moins un composé stoechiométrique ou au moins une solution solide choisie dans le groupe formé par TiC et  $\text{Ti}_x\text{C}_y\text{N}_z$ .

25 **6** - Méthode selon l'une des revendications 1 à 5 dans laquelle la couche externe directement en contact avec l'atmosphère corrosive est un revêtement obtenu par dépôt chimique en phase vapeur d'au moins un composé de type stoechiométrique ou formé par au moins une solution solide formée à partir du système Si-Al-O-N-C.

30 **7** - Méthode selon la revendication 6 dans laquelle la couche externe directement en contact avec l'atmosphère corrosive est un revêtement à base de carbure de silicium, de nitrure de silicium ou de leur mélange.

**8** - Méthode selon l'une des revendications 1 à 7 dans laquelle les dépôts chimiques en phase vapeur sont réalisés à une température supérieure ou égale à environ 800 °C et sous une pression d'environ 100 à environ 90 000 Pascals.

35 **9** - Méthode de passivation selon la revendication 8 dans laquelle la pression est d'environ 1000 à 10 000 Pascals.

**10** - Utilisation de la méthode selon l'une des revendications 1 à 9 pour le revêtement d'au moins la paroi interne des tubes de four de vapocraquage d'hydrocarbures.

**11** - Utilisation selon la revendication 10 dans laquelle la passivation des tubes des fours de vapocraquage est réalisée ex-situ avant assemblage du faisceau de tubes dans le four de vapocraquage.

40 **12** - Utilisation selon la revendication 10 dans laquelle la passivation des tubes des fours de vapocraquage est réalisée in-situ après assemblage du faisceau de tubes dans le four de vapocraquage.

**13** - Produit comprenant un superalliage à base de nickel et de fer contenant moins de 3 % en poids d'aluminium et comportant un revêtement de passivation obtenu selon la méthode de l'une des revendications 1 à 8.

45

50

55

Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 95 40 1460

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 446 988 (ENIRICERCHE SPA) 18 Septembre 1991	13	C23C28/04 C23C16/02
Y	* exemple 1 *	1,3,4, 6-8,10, 11	C10G9/20 B01J19/00
A	---	2,5,9,12	
Y,D	EP-A-0 540 084 (ENICHEM SPA) 5 Mai 1993	1,3,4, 6-8,10, 11	
A	* page 3, ligne 40 - ligne 42 *	2,5,9, 12,13	
A	---		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014 no. 299 (C-0733) ,27 Juin 1990 & JP-A-02 097659 (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD;OTHERS: 01) 10 Avril 1990, * abrégé *	1-13	
A	---		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014 no. 115 (C-0696) ,5 Mars 1990 & JP-A-01 316449 (RAIMUZU:KK) 21 Décembre 1989, * abrégé *	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A,D	FR-A-2 662 704 (INST FRANCAIS DU PETROLE) 6 Décembre 1991 * revendications 1-4 *	1-13	C23C C10G B01J
A	---		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010 no. 023 (C-325) ,29 Janvier 1986 & JP-A-60 177179 (TOSHIBA KK) 11 Septembre 1985, * abrégé *	1-13	
	---		
	--- -/--		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28 Septembre 1995	Examineur Ekhult, H
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 (03.82) (P04C02)



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 95 40 1460

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016 no. 265 (C-0951) ,16 Juin 1992 & JP-A-04 063279 (CHIYODA CORP) 28 Février 1992, * abrégé *  -----	12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28 Septembre 1995	Examineur Ekhult, H
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie                      A : arrière-plan technologique                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)